

Title	Defect structures and electrical properties of perovskite-type oxides
Author(s)	Yoshioka, Hideki
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155642
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	よし おか ひで き 吉 岡 秀 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 2 9 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 11 年 2 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Defect structures and electrical properties of perovskite-type oxides (ペロブスカイト型酸化物における欠陥構造と電気的性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 足 立 吟 也 (副査) 教 授 米 山 宏 教 授 甲 斐 泰 教 授 大 島 巧 教 授 野 島 正 朋 教 授 小 松 満 男 教 授 城 田 靖 彦 教 授 平 尾 俊 一 教 授 新 原 皓 一 教 授 田 川 精 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、代表的な無機機能性材料であるペロブスカイト型酸化物について、ゾル・ゲル法、超急冷法、高圧合成法といった新しい作製方法を適用し、それによって得られる欠陥構造と電気的性質の関係を論じており、緒論、本論 5 章、および結論から構成されている。

緒論では、本研究の目的、背景、概要を述べている。

第 1 章では、ゾル・ゲル法によって作製したチタン酸鉛-チタン酸マグネシウム固溶体粉末について検討している。ゾル・ゲル法を用いることによって固溶限界が拡大するとともに、マグネシウムの固溶により酸化物イオン席に空孔が生じる新たな欠陥構造を電気的性質の変化から明らかにしている。

第 2 章では、多量の陽イオン空孔を含むランタン・チタン系酸化物について検討している。少量のアルミニウムを添加することによりペロブスカイト構造の焼結体が作製できることを見出し、この焼結体が酸化物イオン伝導性を示すことを明らかにしている。さらに、粉末 X 線構造解析を実施し、酸化物イオン伝導度と空孔の規則配列との間に強い相関があることを示している。

第 3 章では、ゾル・ゲル法で作製したチタン酸鉛-チタン酸ランタン固溶体薄膜について検討している。ゾル・ゲル法を用いることにより、全組成域でペロブスカイト構造の薄膜が生成し、陽イオン空孔は無秩序に分布することを示している。このうち鉛を含まないチタン酸ランタン組成の薄膜のイオン伝導度が第 2 章で示したランタン・チタン・アルミニウム酸化物焼結体と比較してきわめて低い理由は、この陽イオン空孔の無秩序な分布のためであると結論している。

第 4 章では、反強誘電体である鉛・マグネシウム・タングステン複合ペロブスカイト型酸化物の超急冷と熱処理を行い、電気的性質の変化を観察している。超急冷によって作製したアモルファス相は常誘電体であり、これの熱処理により析出したペロブスカイト相は、反強誘電体であることを示している。また、反強誘電体転移温度が低温に移動している理由については、ペロブスカイト相中でマグネシウムが過剰な欠陥構造が生成しているためと考察している。

第5章では、ビスマス系超伝導体の高圧合成において得られた結晶構造と欠陥構造について検討している。高圧処理により結晶構造は2201相に変化し、過剰のカルシウムを含んだ酸化ストロンチウム層が欠陥構造として生成することを明らかにしている。

結論では、得られた結果から、作製方法、欠陥構造、電気的性質の関係について総括している。

論文審査の結果の要旨

ペロブスカイト構造は、機能性酸化物の最も代表的な結晶構造であり、その電気的性質を精密に制御することはきわめて重要な課題である。欠陥構造の導入は、電気的性質を制御する有力な方法であり、作製方法-欠陥構造-電気的性質の相互の関係を明らかにすることが求められている。本論文は、ゾル・ゲル法、超急冷法、高圧合成法といった新しい作製方法を用いて、通常とは異なる条件で欠陥構造を作製・評価し、電気的性質との関係を検討したもので、主な成果は次のとおりである。

- (1) ゾル・ゲル法を用いることにより、チタン酸鉛へのマグネシウムの固溶量が3倍以上増大できることを示している。また、固溶量の増大によって生じる欠陥構造を明らかにしている。
- (2) アルミニウムを少量添加することによって陽イオン空孔を含むランタン・チタン系ペロブスカイト型酸化物が固相法によって作製できることを見出している。また、この系では陽イオン空孔の規則配列度が高くなるにつれて、酸化物イオン伝導度が増大することを明らかにしている。
- (3) ゾル・ゲル法を用いることにより、陽イオン空孔を含むランタン・チタン系酸化物が薄膜として得られることを示している。この薄膜の解析から、陽イオン空孔が無秩序に分布するときには、イオン伝導度は低いことを確認している。
- (4) 複合ペロブスカイト型酸化物の超急冷によってアモルファス相、その熱処理によって反強誘電体のペロブスカイト相が生成し、焼結体とは異なる欠陥構造と電気的性質を有することを示している。
- (5) ビスマス系超伝導体の高圧処理によりc軸長の最も短い結晶相が生成し、常圧合成とは異なる欠陥構造を有することを示している。

このように、本論文では、ゾル・ゲル法、超急冷法、高圧合成法を用いることにより通常の作製方法とは異なる欠陥構造が得られることを示している。また、新たな欠陥構造の導入や欠陥の規則配列によって電気的性質を制御する手法を提示している。これにより、工業的に価値の高い成果を得ており、無機材料化学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。